

Original document

DETERGENT COMPOSITION

Patent number: JP58013700
Publication date: 1983-01-26
Inventor: OOTANI TADATERU; ISHII SETSU; NEHASHI TSUTOMU
Applicant: KAO CORP
Classification:
- international: **A61K8/81; C11D3/37; A61K8/72; C11D3/37**; (IPC1-7): C08F20/34; C08F20/60; C11D3/37
- european:
Application number: JP19810111693 19810717
Priority number(s): JP19810111693 19810717

[View INPADOC patent family](#)

[Report a data error](#)

Abstract not available for JP58013700

Abstract of corresponding document: **GB2104091**

A detergent composition comprises 0.01 to 10 percent by weight of an amphoteric copolymer obtained by co-polymerizing an anionic vinyl monomer having a polymerizable unsaturated group with a cationic vinyl monomer having a polymerizable unsaturated group in a molar ratio of 1:99 to 99:1. The balance comprises optional additives and a carrier for the liquid or powder detergent composition.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Description of corresponding document: **GB2104091**

SPECIFICATION

Detergent composition

The present invention relates to a detergent composition containing a specific amphoteric polymer. More particularly, the present invention relates to a detergent composition having a deterging capacity remarkably improved by incorporating a specific amphoteric polymer obtained by copolymerizing a cationic vinyl monomer with an anionic vinyl monomer.

Polymers have been used as additives for detergents. For example, there have been known detergent compositions containing polymers as a thickening agent, stabilizer, protective colloid, builder, softener, encapsulating agent, hazing agent, pearling agent or skin- or hair-protecting agent. However, they have been used merely according to the properties generally known as the characteristics of the high molecular compounds.

After investigations made for the purpose of finding a new application of polymers in detergent systems

RL: PREP (Preparation)
(emulsions, soap-free, manuf. of, polymeric
emulsifiers for)

L74 ANSWER 50 OF 60 HCAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS

1983:489912 Document No. 99:89912 **Detergents**. (Kao Soap Co., Ltd.,
Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58013700 A2 19830126 Showa, 7 pp.
(Japanese). CODEN: JKXXAF. APPLICATION: JP 1981-111693 19810717.

AB **Detergents** contain amphoteric copolymers prepd. from anionic
vinyl monomers and cationic vinyl monomers. Thus, a **detergent**
contg. a linear Na alkylbenzenesulfonate 20, a coconut fatty acid
diethanolamide 5, acrylic acid-dimethylaminoethyl methacrylate copolymer
(I) [26655-25-4] 1, and water 74% had foam height 75
mm and was used to wash 4-5 dishes, compared with 55 and 2, resp., for a
detergent contg. no I.

IT 26655-25-4

RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(**detergents** contg.)

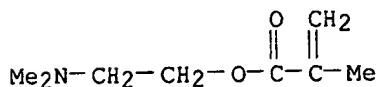
RN 26655-25-4 HCAPLUS

CN 2-Propenoic acid, 2-methyl-, 2-(dimethylamino)ethyl ester, polymer with
2-propenoic acid (9CI) (CA INDEX NAME)

CM 1

CRN 2867-47-2

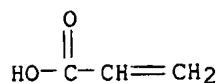
CMF C8 H15 N O2



CM 2

CRN 79-10-7

CMF C3 H4 O2



IC C11D003-37

ICA C08F020-34; C08F020-60

CC 46-6 (Surface Active Agents and Detergents)

ST amphoteric vinyl copolymer **detergent**; acrylic acid copolymer
detergent; methylaminoethyl methacrylate copolymer
detergent; dishwashing **detergent**
alkylbenzenesulfonate polymer

IT Polyoxyalkylenes

RL: USES (Uses)

(alkyl ether sulfates, for **detergents**, contg. amphoteric
polymers)

IT Vinyl compounds, polymers

RL: USES (Uses)

(amphoteric polymers, **detergents** contg.)

IT Polymers, uses and miscellaneous

RL: USES (Uses)
(amphoteric, **detergents** contg.)

IT Alcohols, compounds
RL: USES (Uses)
(ethoxylated, sulfates, for **detergents**, contg. amphoteric polymers)

IT **Detergents**
(dishwashing, contg. amphoteric polymers)

IT 26655-25-4 73565-50-1 86828-31-1 86828-32-2 86828-33-3
86828-34-4 86828-35-5 86828-36-6 86828-38-8 86828-39-9
86828-40-2 86828-41-3 86828-42-4
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(**detergents** contg.)

IT 75-21-8D, reaction products with alcs., sulfates 98-11-3D, alkyl
derivs., sodium salts 112-00-5
RL: USES (Uses)
(**detergents**, contg. amphoteric polymers)

=> d L76 1-54 ti

L76 ANSWER 1 OF 54 HCAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS
TI Charge-modified dye absorption media for the wash, polyester article
manufacture and dye scavaging of wash liquor

L76 ANSWER 2 OF 54 HCAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS
TI N-vinyl lactam-based graft copolymers and their compositions and
preparation

L76 ANSWER 3 OF 54 HCAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS
TI Microcapsules and nanocapsules with positively charged surfaces for
treating textiles, hair and skin

L76 ANSWER 4 OF 54 HCAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS
TI Method for washing and conditioning of textile and aqueous laundry
detergent

L76 ANSWER 5 OF 54 HCAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS
TI Soil sequestering articles impregnated with **quaternary**
ammonium compounds

L76 ANSWER 6 OF 54 HCAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS
TI Composition for treating dandruffs in hair and scalp based on an
antidandruff agent and an acrylic terpolymer

L76 ANSWER 7 OF 54 HCAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS
TI Perfuming of **rinse** conditioner **compositions**

L76 ANSWER 8 OF 54 HCAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS
TI Polymer pastes for use with **laundering** machines

L76 ANSWER 9 OF 54 HCAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS
TI Ink-jet recording paper **containing cationic** resin and
silica

L76 ANSWER 10 OF 54 HCAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS
TI Composition for the biocidal treatment of surfaces

L76 ANSWER 11 OF 54 HCAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS
TI Neutralized paper and its production method

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—13700

⑬ Int. Cl.³

C 11 D 3/37

// C 08 F 20/34

20/60

識別記号

庁内整理番号

7419—4H

7308—4J

7308—4J

⑭ 公開 昭和58年(1983)1月26日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 洗浄剤組成物

331番23号

⑯ 特 願 昭56—111693

⑰ 出 願 昭56(1981)7月17日

⑱ 発 明 者 大谷直暉

船橋市山手2丁目9番1—105

⑲ 発 明 者 石井節

埼玉県南埼玉郡宮代町大字和戸

⑳ 発 明 者 根橋勉

船橋市行田町8

㉑ 出 願 人 花王石鹼株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁

目1番地

㉒ 代 理 人 弁理士 古谷馨

明 細 書

1 発明の名称

洗浄剤組成物

2 特許請求の範囲

1 重合性不飽和基を有するアニオン性ビニルモノマーと重合性不飽和基を有するカチオン性ビニルモノマーとを1～99:99～1のモル比で共重合してなる両性共重合ポリマーを含有することを特徴とする洗浄剤組成物

2 洗浄成分として一種以上の界面活性剤を含有する特許請求の範囲第1項記載の洗浄剤組成物

3 発明の詳細な説明

本発明は特定の両性ポリマーを含有する洗浄剤組成物に関する。更に詳しくは、カチオン性ビニルモノマーとアニオン性ビニルモノマーを共重合して得た、特定の両性ポリマーを含有せしめることによつて、洗浄性能が大幅に向上した洗浄剤組成物に関する。

従来、ポリマーは種々の目的で洗浄剤系の添

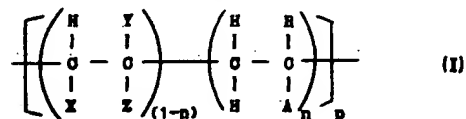
加剤として用いられてきた。たとえば、増粘剤、安定化剤、保護コロイド剤、ビルダー、柔軟剤、カプセル化剤、濁り剤、パール化剤、皮膚及び毛髪保護剤等として、洗浄剤に添加した系は知られている。併しながらそれらの用い方は、高分子の特性として一般に認識されてきた性質を単に利用したものにとすぎなかつた。

ところが、本発明者らは洗浄剤系へのポリマーの新規な応用に関し検討するうちに、驚くべきことに、特定のポリマーが、特に界面活性剤と共存することにより、洗浄剤組成物の洗浄性能等を大幅に向上せしめ得る事実を見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明はカチオン性ビニルモノマーとアニオン性ビニルモノマーの共重合により得られる、特定の両性ポリマーを洗浄剤組成物中に含有せしめてなるものであるが、その洗浄効果からみて、本発明における両性ポリマーの効果は、分散効果等の従来知られている洗浄とは直接関係のない高分子界面活性剤の効果とは、

全く異質のものである。


即ち本発明に使用される両性共重合ポリマーは重合性不飽和基を有するアニオン性ビニルモノマーと重合性不飽和基を有するカチオン性ビニルモノマーとを1～99：99～1、好ましくは20～80：80～20のモル比で共重合してなるものであるが、かかる共重合両性ポリマーは次の一般式(I)であらわすことが出来る。

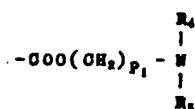
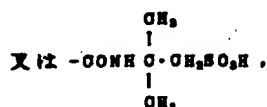


式中

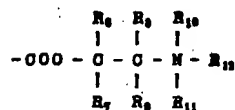
X：-H、又は- COOH

Y：-H、- CH_3 、- CH_2COOH 、又は-OH

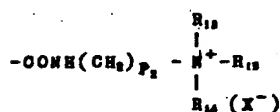
Z：- COOH 、- SO_3H 、- $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 、



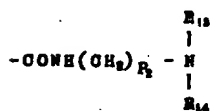
(R_4 、 R_5 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基、 P_1 は2～4の整数)



(R_7 、 R_8 、 R_9 はH又は CH_3 、 R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基)

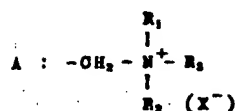


(R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基、 P_2 は2～4の整数)

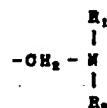


(R_{16} 、 R_{17} は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基、 P_3 は2～4)

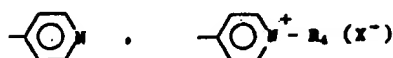
R：-H又は- OH_2



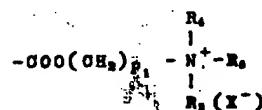
(R_1 、 R_2 、 R_3 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基、 X^- はハロゲン又はジエチル硫酸等の陰イオン以下同じ)



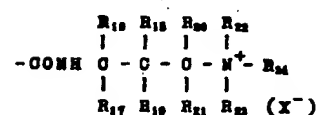
(R_1 、 R_2 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基)



(R_4 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基)



(R_4 、 R_5 、 R_6 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基、 P_4 は2～4の整数)

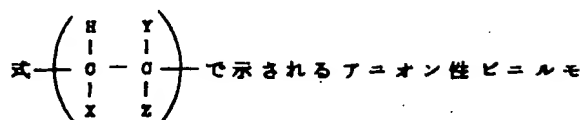


($\text{R}_{18} \sim \text{R}_{21}$ はH又は OH_2 、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} は $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基)

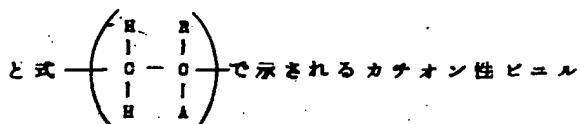
尚nは0.01～0.99の任意の数、pは5～10000の整数でX、Y、Zはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アルカノールアミン塩であることも出来る

上記一般式(I)で表わされる本発明にかかる両性ポリマーは、カチオン性ビニルモノマーとアニオン性ビニルモノマーを共重合させることにより得られる。これらの両性ポリマーは公知の方法で製造され得る。即ち溶媒として水が一般的に使用され、開始剤としてはペルオキソ二硫酸カリウムやペルオキソ二硫酸カリウム-亜硫酸水素ナトリウム、過酸化水素- Fe^{2+} 系等が用いられ得る。得られた共重合体はそのままか、精製して使用される。精製方法としては、透析法や再沈殿法がある。

即ち本発明の共重合両性ポリマーは



マー構造単位



モノマー構造単位

とが1~99:9.9~1、好ましくは20~80:8.0~2.0のモル比で雜状で不規則に配列した分子量1,000~3,000,000の両性ポリマーであつて、上記アニオン性ビニルモノマーとカチオン性ビニルモノマーとの所定の割合の混合物を水中で重合開始剤を用い通常窒素気流下で重合せしめて得られる。重合温度は一般に室温~90℃で、2~254時間反応を行ない、好ましくは3,000~1,000,000の分子量の共重合体得られる。重合は溶液重合でも塊状重合でもよい。又得られた重合体はアル

ルアミン、メタアリルジプロピルアミン及びこれらのメチル、エチル又はプロピル化物等が挙げられる。

本発明の洗浄剤組成物は上記両性ポリマーを一般に0.01~10重量%、好ましくは0.05~5%含有する。

又洗浄剤組成物中には洗浄成分として界面活性剤を含有するが、本発明で用いることのできる界面活性剤は通常のアニオン性、非イオン性、カチオン性、両性界面活性剤が、その使用目的に応じて使用される。かかる界面活性剤としてはアルキル硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルポリオキシエチレン硫酸塩、アルファオレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、アルキルグリセリルエーテルスルホン酸塩、アルキル又はアルケニルカルボン酸塩、アルケニルコハク酸塩、N-アシルザルコシネート、アルキルポリオキシエチレンカルボキシメチル化物の塩、アルキルリン酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤、脂肪族ジエタノール

カリ金属水酸化物、アンモニウム、或はアルカノールアミンを反応させて塩とすることも出来る。

使用するアニオン性モノマーとしては、重合性不飽和基を有するアニオン性モノマーの全てが適用され得る。例えばアクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、アコニツト酸、ヒドロキシアクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸、ビニルズルホン酸、アリルズルホン酸、メタアリルズルホン酸、ステレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。

使用するカチオン性モノマーも、重合性不飽和基を有するものであればよく、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、ジメチルアミノエチルメタアクリレート、ジエチルアミノエチルメタアクリレート、ジプロピルアミノエチルメタアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタアクリルアミド、アリルジメチルアミン、アリルジエチルアミン、アリルジプロピルアミン、メタアリルジメチルアミン、メタアリルジエチ

アミド、ジメチルアルキルアミンオキシド、アルキルポリオキシエチレン、アルキルアリアルポリオキシエチレン等の非イオン性界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキル-(H-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤、アルキルイミダゾール誘導体、ジメチルアルキルベタイン、ジメチルアルキルスルホベタイン等の両性界面活性剤等が挙げられるが、本発明に係る両性ポリマーはこれらの界面活性剤に対し0.02~50重量%、好ましくは0.25~25重量%の割合で使用される。尚界面活性剤量は洗浄剤の使用目的に応じて適当量を使用出来、本発明の実施に当つては界面活性剤を使用しないこともあり得る。

尚本発明の洗浄剤組成物のその他の成分としてはモノアルコール、ジアルコール、グリセリン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤、ベンゼンスルホン酸塩、ペラトルエンス

ルホン酸塩、メタキシレンスルホン酸塩、尿素等のヒドロトロブ剤、キレート剤、防腐剤、色素、香料、紫外線吸収剤、酸化安定剤、潤り剤、増粘剤等が使用される。又本発明の洗浄剤組成物の形態は水を加えて液体洗浄剤とするのが一般的であるが、固体洗浄剤とすることも出来る。

本発明の洗浄剤組成物は、金属、機械、船舶、織物、ガラス器具、食品、食器、繊維、家庭用品等の洗浄剤及びシャンプー基材として使用出来る。かかる洗浄剤に要求される性能としては洗浄力、増泡性、すすぎ性（泡切れ性、手の感触等）等があげられるが、本発明に於ては両性ポリマーの添加量が増す程洗浄力等の性能が顕著に向上する。併しながら余り大量に添加すると安定性、粘度等の製品物性に悪影響を及ぼす恐れがある。

以下本発明を両性ポリマーの合成例及び実施例について説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

合成例 1

攪拌機、温度計、環流冷却器及び窒素ガス導入管をつけた1ℓのフラスコに、イオン交換水600 gr、ジメチルアミノエチルメタアクリレート55 gr、メタアクリル酸30 gr、ペルオキソ二硫酸カリウム0.3 grを加え、窒素気流下70℃において6時間反応（重合）させる、つづいて反応混液を室温まで冷却し、3000 grのアセトン中に注いで、沈殿してくる両性ポリマーをろ別する。減圧乾燥後の重量は83 grであり、重合率は98%であつた。

合成例 2

合成例1と同様にして第1表に示すアニオン性モノマーとカチオン性モノマーとを1モル対1モルの割合で共重合させた。合成条件は次の如くであつた。

イオン交換水	600 ml
モノマー	0.5 M
温度	70℃
反応時間	6時間

開始剤

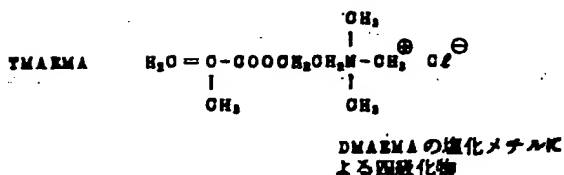
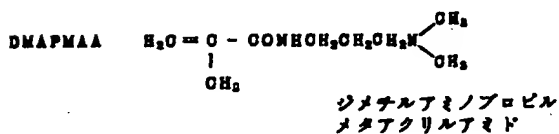
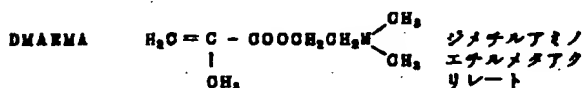
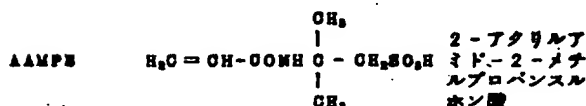
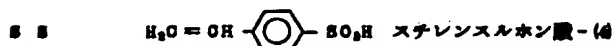


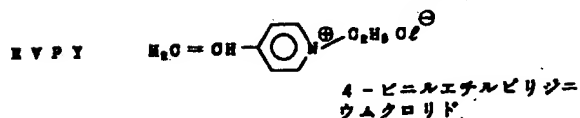
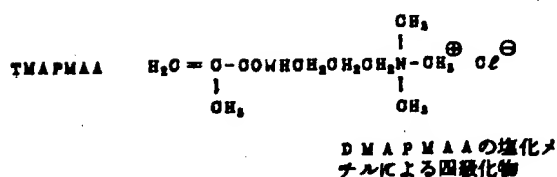
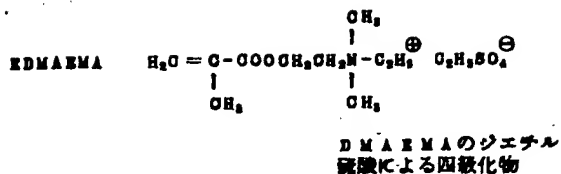
第1表

合成系	アニオン性モノマー	カチオン性モノマー
1	AA	DMAEMA
2	AA	TMAEMA
3	AA	EDMAEMA
4	MA	TMAEMA
5	MA	EDMAEMA
6	SS	TMAEMA
7	SS	TMAPMAA
8	AAMPB	EDMAEMA
9	AAMPB	EVPP
10	AAMPB	TMAPMAA
11	ALS	EDMAEMA
12	VS	EDMAEMA
13	VS	DMAPMAA

第1表中の略号の説明

AA	$H_2O=C-\overset{H}{\underset{ }{COOH}}$	アクリル酸
MA	$H_2O=C-\overset{H}{\underset{ }{COOH}}$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad CH_3$	メタアクリル酸





以下、第1表に示した合成系1~13のポリマーを洗浄剤組成物中に用いた実施例を示すが、実施例中の洗浄剤の諸性能の試験法は次の如くである。

<試験法>

1) 洗浄力

牛脂に指示薬としてメタン黒（赤色色素）

水を流した時の水はじき具合及び1日放置後のコップの仕上り状態を観察する。

2) すすぎ

洗浄剤濃度0.25%（温度20℃）の水溶液100ccを500cc分液ロートに採り、一定回数振とうする。液を流し出し泡量を測定する。次にすすぎ水50cc（温度20℃）を流し込み、分液ロートをゆつくり10回転させる。これを繰返し、泡が消滅するまでの回数を求めすすぎ回数とする。

実施例1

直鎖アルキルベンゼンスルホネート（Na） 20重量%
ヤン脂防膜ジエタノールアミド 5 "
ポリマー（各種） 1 "
水 バランス

の配合で液体洗浄剤をつくり、その洗浄力、起泡力を測定した結果を第2表に示す。

を0.1%添加し、この5gを磁性の皿（直径25cm）に塗布したものを洗剤10g、水20gをしみ込ませたスポンジでこすり洗いし、もはや皿より牛脂が滑らかに取れなくなる迄の洗浄された皿の枚数をもつて示す。

3) 起泡力

汚れ成分として市販のバターを洗剤濃度0.5%の洗剤溶液に0.1%添加した時の起泡力を測定する。測定法は直径5cmのガラス円筒にバターを添加した上記洗剤溶液40ccを入れ、10分間回転撹拌を行ない、停止直後の泡高を測定する。

4) 水はじき

市販の200mlのガラスコップをクレンジング等で良く洗い、水がはじかない事を確認した後、イオン交換水ですすぎ乾燥させる。このコップに1%水溶液150mlを入れ、30分間回転撹拌を行なった後、水溶液を流す。次にコップに水道水200mlを入れ30秒静置後水を流す。これを3回繰返す。4回目に

第2表

ポリマー	洗浄枚数(数)	起泡力(■/■)
なし	2	55
合成系1	4~5	75
系3	7~8	80
系4	7	95
系6	6	85
系8	5~6	80
系10	5	85
系12	7~8	90

第2表よりポリマーを添加する事により洗浄力、起泡力が大幅に増大する事が分る。

実施例2

$$\text{O}_2\text{H}_2\text{SO}_4^-$$

$$\text{H}_2\text{O} = \text{O} - \text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \text{O}_2\text{H}_2\text{SO}_4^-$$

5重量%

ポリマー 0.5 "

エタノール 2 "

水 残

の配合で液体洗剤をつくり、その水はじきテストを行なった結果を第3表に示す。

第3表

ポリマー	水はじき
なし	大差はじく
合成系2	はじかない
3	、
5	、

実施例3

＜泡の嗜好性の試験方法＞

女性30名により、洗浄力試験方法と同様の方法で洗浄した際の泡の嗜好性をA、B2種の洗浄剤組成物の一対比較法で調査した。組成物の配合を第4表に、又試験結果を第5表に示す。

評価法	+	2	Aが好き
	+	1	Aがやや好き
	0		どちらとも言えない
	-	1	Bがやや好き

(註)* 平均炭素鎖長12、エチレンオキシド3モル付加

実施例4

本発明の組成物及びポリマーを含まない比較組成物のすすぎ試験を行なった。組成物の配合を第6表に、又試験結果を第7表に示す。

-2 Bが好き

第4表

組成物成分	本発明例			比較例4
	1	2	3	
アルキルエーテルサルフェート (Na)*	20	20	20	20
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	5	5	5	5
エタノール	5	5	5	5
ポリマー				
合成系5	0.5			
系11		0.5		
系13			0.3	
水	バランス	バランス	バランス	バランス

第5表

組合せ (A対B)	採点					判定
	+2	+1	0	-1	-2	
組成物系1対系4	9	12	7	2	0	系1は系4に対して+28
系2対系4	4	7	16	3	0	系2は系4に対して+12
系3対系4	7	9	10	4	1	系3は系4に対して+17

組成物成分	比較例													
	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
アルキルエーテルサルフェート (Na)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
直鎖アルキルベンゼンスルホネート (Na)														
ポリマー														
合成系2	0.5													
4														
7														
9														
水	バランス													

第 7 表

組成物名	池の量 (ml)	すすぎ回数 (回)
5	350	3
6	350	3~4
7	400	3~4
8	350	3
9	300	3
10	350	4
11	350	4
12	350	3~4
13	400	5~6
14	400	6